

(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 796 607 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag  
24.09.1997 Patentblatt 1997/39

(51) int.Cl. A61K 6/00, C08G 61/00

(21) Anmeldenummer 97250080.5

(22) Anmeldetag 17.03.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten  
AT CH DE FR GB IT LI SE

- Moszner, Norbert, Prof. Dr.  
9492 Eschen (LI)
- Stelzer, Franz, Prof. Dr.  
8020 Graz (AT)
- Schitter, Regina, Dipl. Ing.  
8850 Murau (AT)
- Zeuner, Frank, Dr.  
9490 Vaduz (LI)

(30) Priorität 20.03.1996 DE 19613017  
12.04.1996 DE 19616183

(74) Vertreter UEXKÜLL & STOLBERG  
Patentanwälte  
Beselerstrasse 4  
22607 Hamburg (DE)

### (54) Funktionalisiertes und polymerisierbares Polymer

(57) Es wird ein funktionalisiertes und polymerisierbares Polymer beschrieben, welches durch ringöffnende Metathesepolymerisation erhältlich ist und sich ins-

besondere als Dentalmaterial und vor allem als Bestandteil von Dentaladhäsiven infolge eines haftungserhöhenden Effektes eignet

EP 0 796 607 A2

**Beschreibung**

Die Erfindung betrifft ein funktionalisiertes und polymerisierbares Polymer, ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung sowie Zusammensetzungen mit Gehalt an dem Polymer.

Durch Carboxygruppen funktionalisierte Polymere, wie Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure sowie Homopolymeren und Copolymeren auf der Basis von Maleinsäure oder Fumarsäure finden in der Technik breite Anwendung. Sie werden unter anderem als Flockungs- oder Verdickungsmittel, als Komponente von Beschichtungen oder Klebstoffen sowie als Leder- oder Textilhilfsmittel eingesetzt (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5 Ed. Vol A21 VCH Publisher, Weinheim 1992, S. 143 ff. und Encyclopedia of Polymer Science and Engineering Vol. 9, Wiley & Sons, New York 1987, S. 225 ff.). Polyacrylsäure wird im Dentalbereich auch als Bestandteil von sogenannten Carboxylzementen oder von Alumosilikat-Polyacrylsäure-Zementen verwendet (vgl. K. Korber, K. Ludwig, Zahnärztliche Werkstoffkunde und Technologie, Thieme-Verlag, Stuttgart-New York 1982, S. 57 ff.).

Weiter haben in den letzten Jahren die sogenannten Glasionomerzemente großes praktisches Interesse gefunden. Es handelt sich bei ihnen um Zemente, die aus Mischungen eines Ca-Al-F-Silikatglaspulvers mit einer wäßrigen Lösung z.B. eines Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymeren hergestellt werden. Sie werden als Befestigungszemente, Füllungsmaterialien, Untertullungsmaterialien, Adhäsive oder Fissurenversiegler im Dentalbereich angewendet (vgl. A. D. Wilson, J. D. McLean, Glasionomerzement, Quintessens-Verlag, Berlin 1988, S. 21 ff.). Im Falle der sogenannten lichthartenden Glasionomerzemente werden üblicher Glasionomerzementen noch polymerisierbare Vernetzermonomere und Initiator zugegeben, was zu einer Beschleunigung der Materialausbildung und Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führt. Dabei kann durch den Einsatz von Polycarbonsäuren, die seitensständige polymerisationsfähige Gruppen tragen, eine weitere Verbesserung der Materialeigenschaften erreicht werden. Solche Polycarbonsäuren können z.B. durch polymeranaloge Umsetzung von Polyacrylsäure mit Allylisocyanat oder 2-Isocyanatoethylmethacrylat (vgl. EP-B-323 120 und S. B. Mitra, Amer. Chem. Soc. Polym. Div. Polym. Prep. **32**, (1991) S. 517) oder z.B. durch Reaktion von Oligomaleinsäureanhydrid mit 2-Hydroxethylmethacrylat (vgl. EP-B-219 058) hergestellt werden. Entsprechende Polymere können auch durch polymeranaloge Umsetzung von Polyacrylsäure mit Glycidylmethacrylat (vgl. US-A-3 872 047) erhalten werden. Beim Herstellen dieser Reaktionsraten müssen jedoch die bekannten Nachteile polymeranaloger Umsetzungen, wie behinderte Zugänglichkeit der funktionalen Gruppen, Nichtabtrennbarkeit von Nebenprodukten oder das Auftreten von Ringschluß- oder Vernetzungsreaktionen, in Kauf genommen werden (vgl. M. Fedtke, Reaktionen an Polymeren, Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1985, S. 17 ff.).

Weiter ist es bekannt, daß mono- oder bicyclische Alkene, wie z.B. Cyclopenten oder Norbornen, mit Katalysatoren der Olefinmetathese, z.B.  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{WCl}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}$ , einer Ringöffnungspolymerisation unterworfen werden können. Dieser Reaktionstyp wird auch als Metathesepolymerisation bezeichnet (vgl. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 9, J. Wiley & Sons, New York 1987, S. 634 ff. und K. J. Ivin, Olefin Metathesis, Academic Press, London 1983). Auch bei polaren Verbindungen, wie z.B. 7-Oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-Derivaten, die in 2- oder 3-Stellung polare Substituenten, wie Alkoxy, Hydroxyalkyl, Akoxykarbonyl, Carboxyl oder Carbonsäureanhydrid, aufweisen, ist in wäßrig-alkoholischem Reaktionsmedium mit Ruthenium(II)-chlorid als Katalysator eine ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) möglich (vgl. B. M. Novak, R. H. Grubbs, J. Amer. Chem. Soc. **110**, (1988) S. 960, 7542, W. J. Feast, D. B. Mallison, Polymer **32**, (1991) S. 555 und A. Y. Lu et al., Makromol. Chem. Phys. **195**, (1994) S. 1273). Weiter ist auch die ROMP von Cyclooct-5-enylmethacrylat bekannt, die zu radikalisch vernetzbaren Polymeren führt (vgl. B. R. Maughon, R. H. Grubbs, Amer. Chem. Soc. Polym. Div. Polym. Prep. **36**, (1995) S. 471).

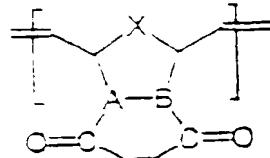
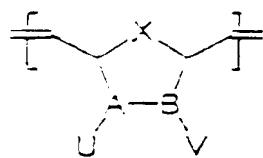
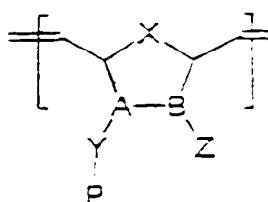
Außerdem sind auch bicyclische Methacrylate bekannt. So offenbar: US-A-4 054 233 die Synthese und Polymerisation von Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethylmethacrylat im Zusammenhang mit peroxidisch vernetzbaren Schichten. Gemäß SU-A-1 776 673 und Chem. Abst. **199**, 272963 finden Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethylmethacrylat oder Borneoimethacrylat bei der Herstellung von PVC mit verbessertem Warmestabilität Verwendung. CA-A-1 013 095 offenbart adhäsive Polymere auf der Basis von Umsetzungsprodukten von Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethacrylat mit Hydroxyalkylmethacrylaten, wie z.B. 2-Hydroxyethylmethacrylat. Als T. M. Pyriadi, I. J. Altmamimi, Macromol. Rep. **A31**, (1994) S. 191 sind radikalisch vernetzbare Polymere bekannt, welche über 7-Oxa-5-6-dicarboxyimid-N-yl-bicyclo[2.2.1]hept-2-enacrylat zugänglich sind. Schließlich sind auch Produkte der Umsetzung von Di-cyclopentadien mit (Meth)acrylsäure bekannt (vgl. S. Testighi, H. Y. Kato, Toso Kenkyu Hokoku **35**, (1991) S. 47 und Chem. Abstr. **116**, 84740).

Der Erfindung liegt nunmehr die Aufgabe zugrunde: ein funktionalisiertes und polymerisierbares Polymer zur Verfügung zu stellen, das auf einfache Weise hergestellt und bei Raumtemperatur radikalisch polymerisiert werden kann, eine hohe Haftung auf verschiedenen Substraten zeigt, mit reaktiven Füllstoffen Zemente bildet und daher insbesondere als Komponente von Zementen, Beschichtungsmaterialien, Adhäsiven oder Kompositen und vorzugsweise von Dentalmaterialien eingesetzt werden kann. Diese Aufgabe wird durch das funktionalisierte und polymerisierbare Polymer nach den Ansprüchen 1 und 2 gelöst.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung des Polymeren nach Anspruch 3, dessen Verwendung nach den Ansprüchen 4 und 5 sowie Zusammensetzungen mit Gehalt an dem Polymer nach

den Ansprüchen 6 bis 9.

Das erfindungsgemäße funktionalisierte und polymerisierbare Polymer zeichnet sich dadurch aus, daß es die folgenden wiederkehrenden Einheiten A, B und C aufweist:



(IA)

(IB)

(IC)

25 wobei X, A-B, Y, P, Z, U, V, T, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander die folgenden Bedeutungen haben:

X = CH<sub>2</sub> oder C

26 A-B = C-C oder C-C

Y = CH<sub>2</sub>O, CO, O oder CO-CR<sup>1</sup>-C

wobei R<sup>1</sup> = substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkylen oder -Oxyalkylen

P = eine polymerisierbare Gruppe, nämlich CH<sub>2</sub>-CH-CO-; CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)-CO-; CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>- oder CH<sub>2</sub>=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-

30 Z = H, COOH, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl oder COOR<sup>4</sup>

wobei R<sup>4</sup> = substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>14</sub>-Aryl.

U = COOH oder COOR<sup>5</sup>

wobei R<sup>5</sup> = substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>14</sub>-Aryl.

V = H, COOH, CH<sub>2</sub>-OH, CR<sup>2</sup> oder CO-OR-

wobei R<sup>2</sup> = substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>14</sub>-Aryl, und

35 T = C, NH oder NHR<sup>3</sup>

wobei R<sup>3</sup> = substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>14</sub>-Aryl

und

40 wobei der Molenbruch a der Einheit (IA), der Molenbruch b der Einheit (IB) und der Molenbruch c der Einheit (IC) wie folgt sind:

a = 0,05 bis 1,0;

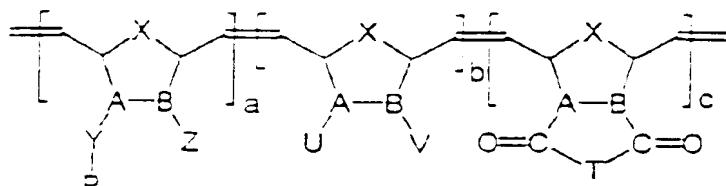
b = 0 bis 0,95, und

c = 0 bis 0,90

45 Bevorzugt ist das Polymer aus den Einheiten (IA) und gegebenenfalls (IB) und gegebenenfalls (IC) aufgebaut. Weiter sind auch A-B und X in den einzelnen fünfgliedrigen Ringen unabhängig voneinander gewählt.

Die Alkyl- und Aryl-Gruppen von Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> können ggf. mit einer oder mehreren einfachen funktionellen Gruppen, insbesondere COOH, OH, C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkoxy oder Halogen, substituiert sein.

50 Zur Vereinfachung wird das erfindungsgemäße Polymer im folgenden durch die nachstehende allgemeine Formel (1) wiedergegeben:



(I)

15 Der in Formel (I) gewählte Typ der vereinfachenden Darstellung wird in der Beschreibung und den Ansprüchen analog auch für andere Verbindungen verwendet

16 Für die oben angegebenen Variablen des erfindungsgemäßen Polymers existieren unabhängig voneinander wählbare bevorzugte Definitionen, und diese sind wie folgt:

20 X =  $\text{CH}_2$  oder  $\text{O}$   
 A-B =  $\text{C-C}$   
 Y =  $\text{CH}_2\text{O}$  oder  $\text{CO-O-R}^1\text{-O}$   
 $\text{R}^1$  =  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  oder  $\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2$   
 P =  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}$

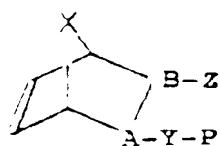
25 Z = H oder  $\text{COOH}$   
 R<sup>4</sup> =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  oder Phenyl  
 U =  $\text{COOH}$   
 R<sup>5</sup> =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  oder Phenyl  
 V = H oder  $\text{COOH}$

30 R<sup>2</sup> =  $\text{CH}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5$   
 T =  $\text{O}$   
 R<sup>3</sup> =  $\text{CH}_3$  oder Phenyl  
 n = 0,10 bis 0,80  
 r = 0 bis 0,30 und c oder

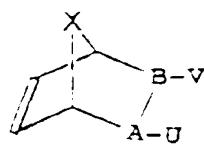
35 c = 0 bis 0,60

Bevorzugte Verbindungen sind demgemäß solche, bei denen mindestens eine der Variablen der Formel (I) die vorstehend beschriebende bevorzugte Definition aufweist

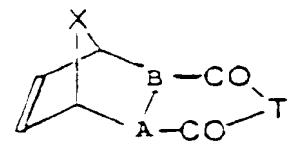
40 Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polymers unterzieht man die bicyclische Verbindung (II) oder ggf. Mischungen von (II) mit der bicyclischen Verbindung (III) und/oder der bicyclischen Verbindung (IV) in Gegenwart eines Katalysators einer ringöffnenden Metathesepolymerisation und spaltet bei Einsatz von geschützten Edukten anschließend vorhandene Schutzgruppen ab. Dabei sind nach der Metathesepolymerisation die Positionen von A und B mit den daran gebundenen Resten nicht mehr voneinander unterscheidbar. Es können anstelle von (II), (III) und (IV) auch solche Verbindungen als Edukte eingesetzt werden, bei denen lediglich die Positionen von A und B mit den daran gebundenen Resten vertauscht sind



(II)



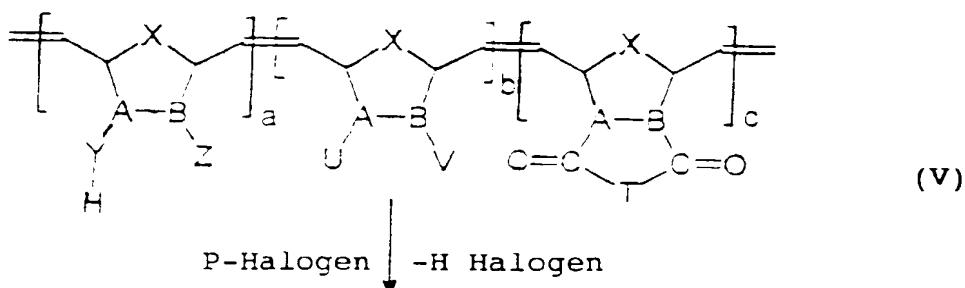
(III)



(IV)

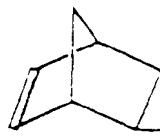
85 Beispiele für geeignete Schutzgruppen sind Trimethylsilyl- und Tetrahydropyranyl-Gruppen

Darüber hinaus ist das erfindungsgemäße Polymer (I) auch durch polymeranaloge Umsetzung des Polymers (V) mit polymerisationstüchtigen Edukten P-Halogen entsprechend nachstehender Reaktionsgleichung zugänglich

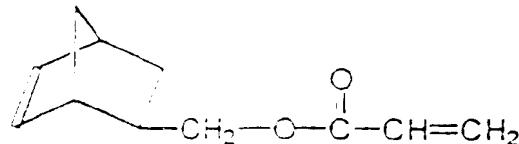


werden

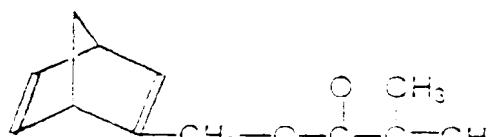
Vertreter der allgemeinen Formel (III) sind z.B. Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethylether (VII), Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethylacrylat (VIII), Bicyclo[2.2.1]hept-2-5-dien-2-ylmethacrylat (X), 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethacrylat (XI), Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethacrylate (XII) oder das 1,1-Umsetzungsprodukt (XIII) von Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethacrylat und 2-Hydroxyethylmethacrylat, wobei (XI) und (XII) bekannt sind.



(VI)



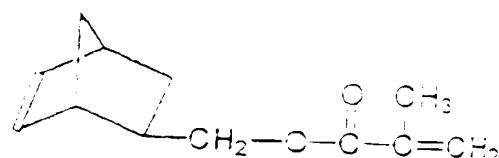
(VIII)



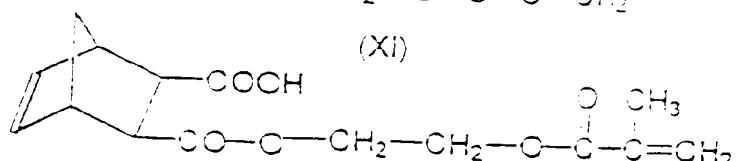
(IX)



(X)



(XI)



(XII)

Vertreter der allgemeinen Formel (III') sind z.B. Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure (XIII), Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-3-dicarbonsäuremethylester (XVI), Bicyclo[2.2.1]hept-2-5-dien-2-3-dicarbonsäure (XV), Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure (XVI) oder 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-3-dicarbonsäure (XVII), wobei (XVI) und (XVII) bekannt sind.

20

25

30

35

40

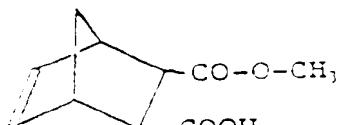
45

50

55



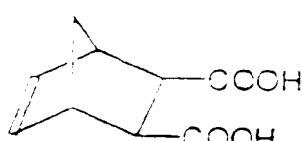
(XIII)



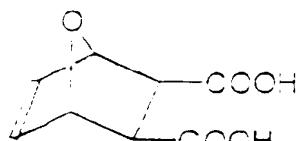
(XIV)



(XV)

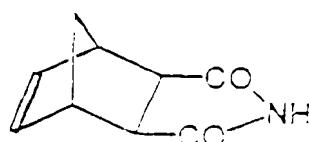


(XVI)

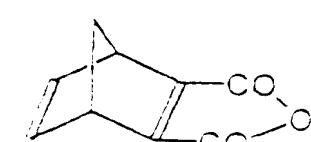


(XVII)

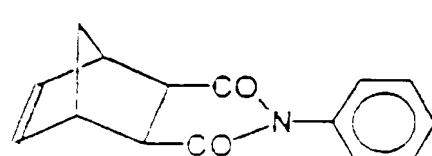
Vertreter der allgemeinen Formel (VI) sind z.B. Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-3-dicarbonsäureimid (XVIII), Bicyclo[2.2.1]hept-2,5-dien-2,3-dicarbonsäureanhydrid (XIX), Bicyclo[2.2.1]hept-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-N-phenylimid (XX), Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid (XXI) oder 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid (XXII), wobei (XXI) und (XXII) (vgl. O. Diels, K. Alder, Chem. Ber. 62, (1929) S. 557) bekannt sind.



(XVIII)



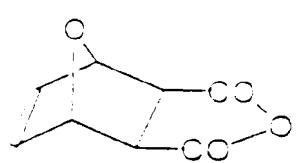
(XIX)



(XX)

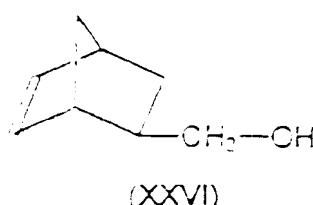
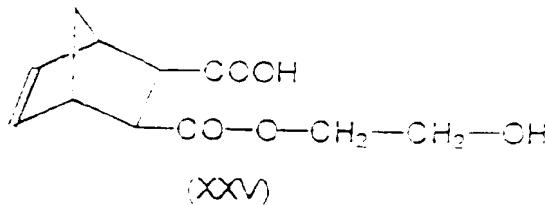
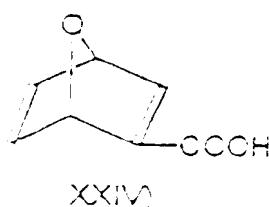
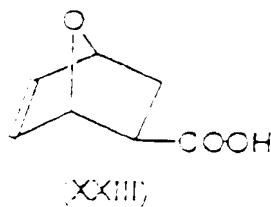


(XXI)



(XXII)

Vertreter der allgemeinen Formel (VI) sind z.B. 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure (XXXIII), 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-2,5-dien-2-carbonsäure (XXXIV), Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure-2-hydroxyethylester (XXXV), Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-methanol (XXXVI), oder Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure (XIII), wobei (XXXVI) und (XXXV) bekannt sind.



20 Die bicyclischen Verbindungen der Formeln (III) bis (VI) sowie solche der Formel (VII) lassen sich in einfacher Weise durch Diels-Alder-Reaktion (vgl. H. Wollweber: Diels-Alder-Reaktion, G. Thieme-Verlag 1972) von Cyclopentadien oder Furan mit geeigneter Dienophilen wie Maleinsäure, Acetylendicarbonsäure oder Acrylsäuren oder deren Derivaten und ggf. daran angeschließende Modifizierung, wie z.B. durch Reduktion, Hydrolyse, Veretherung oder Veresterung der erhaltenen bicyclischen Verbindungen herstellen. So kann z.B. die Verbindung (VII) durch Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Acrylsäuremethylester anschließende Reduktion des bicyclischen Adduktes zu 5-Norbornen-2-methanol (XXVI) und dessen Veretherung mit Allylbromid synthetisiert werden.

25 Spezielle erfindungsgemäße Polymere lassen sich insbesondere durch ringöffnende Metathese-Copolymerisation von dem bekannten Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethylmethacrylat (XI) mit einer trimethylsilyl- oder tetrahydropyran-ylgeschützten kauflichen Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure in Gegenwart eines geeigneten Molybdän-Carben-Katalysators und nachfolgende Entschützung durch saure Hydrolyse herstellen. Analog dazu können erfindungsgemäße Polymere auch durch Copolymerisation von 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethylmethacrylat (X) mit dem bekannten 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid (XXII) in Gegenwart von Ruthenium(III)-chlorid in wäßrigalkoholischem Medium erhalten werden.

30 Das erfindungsgemäße Polymer eignet sich besonders als Bestandteil von Zementen, Beschichtungsmaterialien und Kompositen und insbesondere von Adhasiven. Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Polymer als Dentalmaterial oder Bestandteil von Dentalmaterial, insbesondere als Bestandteil von Dentaladhasiven, verwendet. Dabei erweist sich seine Fähigkeit als vorteilhaft, daß es einerseits über vorhandene polymerisierbare Gruppen wie (Meth)acrylatgruppen einen Verbund mit dem zu befestigenden Material, z.B. einem Kompositmaterial, bildet und andererseits über Carboxylgruppen eine die Haftung forcierende Wechselwirkung mit dem Substrat wie insbesondere der Zahnhartsubstanz, ausbilden kann.

35 Das erfindungsgemäße Polymer eignet sich besonders als Bestandteil von Dentalmaterialien, wird es üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 60, insbesondere 1,0 bis 40 Gew.-% bezogen auf das Dentalmaterial, eingesetzt. Zur Herstellung der Dentalmaterialien wird das erfindungsgemäße Polymer insbesondere mit polymerisierbaren organischen Bindemitteln, Vernetzermonomeren, Fullstoffen, reaktiven Fullstoffen, Polymerisationsinitiatoren und/oder weiteren Zusätzen, wie üblichen Stabilisatoren, z.B. Hydrochinonmonomethylether (MEHQ) oder 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT), UV-Absorbern, Pigmenten, Farbstoffen oder Lösungsmitteln, kombiniert.

40 Als polymerisierbare organische Bindemittel eignen sich alle für einen Dentalwerkstoff brauchbaren Bindemittel, insbesondere monofunktionelle oder polyfunktionelle (Meth)acrylate, die allein oder in Mischungen eingesetzt werden können. Bevorzugte Beispiele für diese Verbindungen sind Methyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Tetraethylenglycold(meth)acrylat, Triethylenglycold(meth)acrylat, Diethylenglycold(meth)acrylat, Ethylen-glycold(meth)acrylat, Polyethylenglycold(meth)acrylat, Butandiol(meth)acrylat, Hexandiol(meth)acrylat, Decandiol(meth)acrylat, Dodecandiol(meth)acrylat, Bisphenol-A di(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, 2,2-Bis-4-(3-methacryloxy-2-hydroxy-propoxy)phenylpropan (Bis GMA) sowie die Produkte der Reaktion von Isocyanaten, insbesondere Di- und/oder Triisocyanaten, mit OH-gruppenhaltigen (Meth)acrylaten. Besonders bevorzugte Beispiele für die zuletzt genannten Produkte sind durch Reaktion von 1 Mol Hexamethylen-diisocyanat mit 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat von 1 Mol Tri-(6-isocyanatohexyl)biuret mit 3 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat und von 1 Mol 2,2,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat mit 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat erhältlich.

45 Die organischen Bindemittel werden üblicherweise in einer Menge von 0 bis 90 Gew.-% in dem erfindungsgemäßen

5 Dentalmaterial eingesetzt

Als Vernetzermonomere eignen sich insbesondere die vorstehend genannten polyfunktionellen (Meth)acrylate insbesondere Triethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, Bis-GMA oder Urethandi(meth)acrylate.

10 Die Vernetzermonomere werden üblicherweise in einer Menge von 0 bis 50 Gew-%, in dem erfindungsgemäßen Dentalmaterial eingesetzt.

Beispiele für bevorzugte Füllstoffe sind Quarz-, Glaskeramik- und Glaspuilver, insbesondere Bariumsilikatglaser, Li-Al-Silikatglaser und Bariumglaser, Aluminium- oder Siliciumoxide, feinstteilige Kieselsäuren, insbesondere pyrogene oder gefallte Kieselsäuren, rontgenopake Füllstoffe, wie Ytterbiumtrifluorid.

15 Die Füllstoffe werden typischerweise in einer Menge von 0 bis 55 Gew-%, bezogen auf das Dentalmaterial eingesetzt.

Als reaktive Füllstoffe kommen vor allem Fluoralumosilikat-Gläser und andere bei Glasionomer-Zementen eingesetzte Gläser in Frage. Die reaktiven Füllstoffe werden üblicherweise in einer Menge von 0 bis 50 Gew-%, in dem erfindungsgemäßen Dentalmaterial verwendet.

20 Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Dentalmaterialien sind lichthartende Glasionomerzemente, Dentinadhäsive und Compomere.

Ganz besonders vorteilhafte Glasionomerzemente, Dentinadhäsive und Compomere und deren jeweilige Komponenten sind nachstehend angegeben.

#### 25 Lichthärtende Glasionomerzemente:

- erfindungsgemäßes Polymer
- reaktives Glaspuilver, insbesondere übliche Fluoralumosilikatgläser einer mittleren Teilchengröße von ca. 0,05 bis 15 µm (vgl. A. D. Wilson, J. W. McLean: Glasionomerzement, Quintessenz Verlags-GmbH, Berlin 1988, S. 21 ff.)
- Polymerc mit Carboxylgruppen, z.B. Acrylsäure oder Maleinsäure Polymerc, die ggf. seitenständig gebundene polymerisationstähige Gruppen, z.B. (Meth)acrylgruppen tragen.
- Photoinitiatoren und Stabilisatoren
- H<sub>2</sub>O, und
- Vernetzermonomere

#### 30 Dentinadhäsive:

- erfindungsgemäßes Polymer
- Hydrophile Monomere, wie 2-Hydroxyethyl- oder 2-Hydroxypropylmethacrylat oder Polyethylenalcolmono- oder -dimethacrylate oder n-Vinylpyrrolidon
- polymerisationstähige Carbonsäuren oder Phosphorsäuren, wie z.B. Maleinsäure oder 2-Methacryloyloxyethyl-dihydrogenphosphat.
- Vernetzermonomere
- Wasser, Alkohol oder Aceton und
- Photoinitiatoren und Stabilisatoren

#### 35 Compomere:

- erfindungsgemäßes Polymer
- Glaspuilver, insbesondere für Glasionomerzemente übliche Fluoralumosilikatgläser einer mittleren Partikelgröße von ca. 0,05 bis 5 µm (vgl. A. D. Wilson, J. W. McLean: Glasionomerzement, Quintessenz Verlags-GmbH, Berlin 1988, S. 21 ff.)
- Photoinitiatoren und Stabilisatoren
- übliche Vernetzermonomere
- carboxylgruppenhaltige Vernetzermonomere, wie die Umsetzungsprodukte von 2 Mol 2-(2-hydroxyethyl(meth)acrylat oder 2-hydroxypropyl(meth)acrylat mit 1 Mol 5-(2,5-Dioxotetrahydrofuryl)-3-methylcyclohex-3-en-1,2-dicarbonsäureanhydrid oder den Dianhydriden von z.B. der kauflichen Tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetracarbonsäure, der Cyclohexan-1,2,3,4,5,6-hexacarbonsäure oder der Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure, sowie entsprechende Umsetzungsprodukte dieser multifunktionellen Carbonsäuren mit mehr als 1 Mol Glycidymethacrylat

45 Die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien und die erfindungsgemäßen Polymere können heiß, kalt oder durch Licht polymerisiert werden. Als Initiatoren für die Heißpolymerisation können die bekannten Peroxide wie Dibenzoylperoxid, Dilaurylperoxid, tert.-Butylperoocat oder tert.-Butylperbenzoat eingesetzt werden. Darüber hinaus sind auch

2 2'-Azobisbuttersäurenitril (AIBN), Benzpinakol und 2 2'-Dialkyldiphenylsäure sind geeignet.

Als Initiatoren für die Photopolymerisation können zum Beispiel Benzophenon und seine Derivate sowie Benzoin und seine Derivate verwendet werden. Weitere bevorzugte Photoinitiatoren sind die  $\alpha$ -Diketone wie 9,10-Phenanthren-9,10-dion, Diacetil-Fural, Anisol, 4,4'-Dichlorbenzil und 4,4'-Dialkoxybenzil. Besonders bevorzugt wird Campherchinon verwendet. Darüber hinaus eignet sich auch die Gruppe der Acylphosphinoxide gut zur Initiierung der Photopolymerisation. Zur Beschleunigung der Initiierung werden die Photoinitiatoren vorzugsweise zusammen mit einem Reduktionsmittel besonders bevorzugt mit einem Amin, insbesondere einem aromatischen Amin, eingesetzt.

Als Initiatoren für die Kopolymerisation werden Radikale liefernde Redox-Systeme, zum Beispiel Benzoyl- oder Benzoylperoxid zusammen mit Aminen wie N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin oder anderen strukturverwandten Aminen eingesetzt.

Speziell bei Dentalmaterialien zur Zementierung von Dentalrestaurationen, wie Glaskeramik-Inlays, -Onlays, -Teilkronen und -Kronen, hat sich die Kombination von Photoinitiatoren mit unterschiedlichen Redoxsystemen bewährt. Bevorzugt sind Kombinationen aus Campherchinon, Benzoylperoxid und Aminen wie N,N-Dimethyl-p-toluidin und/oder N,N-Cyanoethylmethyl-anilin.

Die Konzentration der Initiatoren liegt bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 2,0 Gew-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 0,8 Gew-% bezogen auf das Dentalmaterial.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

### Beispiele

#### Beispiel 1 Methacrylsäure-(5-norbornen-2-endo/exo-methyl)ester (1)

In einem 1500 ml Sulfierkolben mit mechanischem Rührwerk, 150 ml Tropftrichter und Thermometer werden 31,7 g (0,25 Mol) 2-(Hydroxymethyl)-5-norbornen (Gemisch von endo- bzw.-Isomeren), 400 ml getrocknetes Tetrahydrofuran (THF), 26,5 g (0,27 Mol) frisch destilliertes Triethylamin (TEA) und 0,01 g 2,6-Di-tert-butyl-cresol (BHT) bei 0°C unter Röhren und Argon-Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Dazu tropft man eine Lösung von 29,5 g (0,28 Mol) Methacrylsäurechlorid in 100 ml THF so langsam zu, daß die Temperatur zwischen 0°C und 5°C bleibt. Dann läßt man das Reaktionsgemisch unter weiterem Röhren innerhalb von 60 Minuten auf Raumtemperatur kommen. Der Ansatz wird nun über eine Nutsche filtriert und der abfilterte Rückstand wird mit 150-200 ml Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird mit 150 ml einer gesättigten NaCl-Lösung extrahiert, die mit konzentrierter HCl auf pH 1-2 eingestellt ist. Dann werden die vereinigten organischen Phasen mit 2 x 100 ml gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen und nachfolgend mit 150 ml einer gesättigten NaCl-Lösung extrahiert, die mit 50 ml 10%-iger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung basisch eingestellt ist. Abschließend wird die organische Phase mit 2 x 100 ml gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen, mit 50 g wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Röhren 30 Minuten lang getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer bei 30°C eingeengt. Der erhaltene Rückstand wird im Feinvakuum (0,02 mbar) bei einer Badtemperatur von ca. 11°C innerhalb von 35 Minuten destilliert, wobei 23,5 g (55% Ausbeute) einer farblosen Flüssigkeit (K<sub>p</sub> 0,02 mbar = 70,74 °C) erhalten werden.

Elementaranalyse	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (192,25)	Ber C 74,96 H 8,39	C 74,44 H 8,33
------------------	------------------------------------------------------------	--------------------------	-------------------

#### <sup>1</sup>H-NMR (90MHz, CDCl<sub>3</sub>)

0,56 und 0,72 (m, 1H, <sup>1</sup>H-CH-CH<sub>2</sub>O) + 2,5-1,60 (m, 2H, <sup>1</sup>H-CH-CH<sub>2</sub>O) + 1,70-1,95 und 2,41-2,71 (m, 2 x 1H, <sup>1</sup>H-norbornen), 2,00 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) + 2,75-3,0 (b, 2H, <sup>1</sup>H-norbornen), 3,65-4,30 (m, 2H, CH<sub>2</sub>O) + 5,60 und 6,18 (s, 2 x 1H, CH<sub>2</sub>) + 5,95-6,14 und 6,17-6,30 (m, 2 x 1H, <sup>1</sup>H-CH-CH von CH<sub>2</sub> überlagert)

#### <sup>13</sup>C-NMR (90MHz, CDCl<sub>3</sub>)

1719(C=C), 1636(C=C)

#### Beispiel 2 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-endo/exo-dicarbonsäurebis(trimethylsilyl)ether (2)

In einem 500 ml Sulfierkolben mit mechanischem Rührwerk, Tropftrichter und Thermometer werden 14,8 g (0,1 Mol) 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-endo/exo-dicarbonsäure in 150 ml getrocknetem THF gelöst. Die Apparatur wird mit Argon gespült und die vorgelegte Mischung wird unter Röhren auf 10-15°C abgekühlt. Es werden dann 20,2 g (0,2 Mol) TEA und 21,7 g (0,2 Mol) Trimethylsilylchlorid zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion röhrt man noch 3 Stunden lang nach. Der gebildete Niederschlag aus TEA-Hydrochlorid wird unter Argon abgesaugt mit THF gewaschen und die vereinigten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer bei 30-40 °C eingeengt. Nach dem Trocknen im Feinvakuum erhält man ca. 32 g eines farblosen Ols, das nach Abkühlen im Tiefkühlschrank fest

EP 0 796 607 A2

Wird Zur Reinigung wird aus 90C m- wasserfreiem Petrolether umkristallisiert und im Feinvakuum getrocknet. Es werden 12.6 g (58 %, Ausbeute) farblose Kristalle (Schmp. 65-70 °C) erhalten.

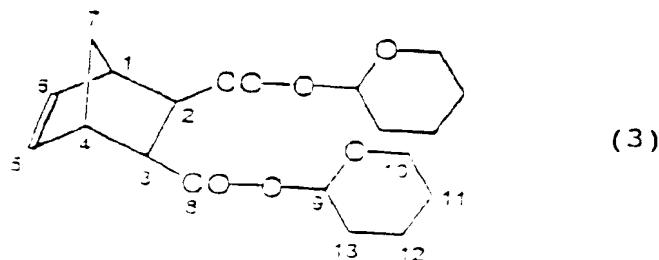
Elementaranalyse	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> 328.50	Ber Gef	C 51.18 C 50.90	H 7.36 H 6.18
------------------	--------------------------------------------------------------------------	------------	--------------------	------------------

<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 0.26 (s, 18H, CH<sub>2</sub>Si), 2.78 (d, 1H, CH<sub>2</sub>COO-endo), 3.34 (m, 7H, CH<sub>2</sub>CC-endo), 5.10 (s, 7H, CH<sub>2</sub>CH-endo), 5.22 (b, 3H, CHOCH-exo), 6.48 (s, 3H, CH<sub>2</sub>CH-exo), 6.55 (s, 7H, CH<sub>2</sub>CH-endo).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 0.02 (CH<sub>3</sub>), 47.7 und 49.5 (CH<sub>2</sub>-C=O), 60.4 (C-O-C), 105.1 und 135.5 (C=C), 170.8 und 175.3 (C=O).

Beispiel 3 Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-endo/exo-dicarbonsäurebis(tetrahydropyran-2-yl)ester (3)

Zu einer Lösung von 18.2 g (0.10 Mol) 5-Norbornen-2-3-endo/exo-dicarbonsäure und 1.5 g (6 mMol) Pyridiniumtosylat in 100 ml absolutem Dichlormethan werden 21.2 g (0.25 Mol) 3,4-Dihydro-2H-pyran (DHP) bei Raumtemperatur zugegeben und die Mischung wird 42 Stunden lang gerührt. Die gebildete gelblich gefärbte Lösung wird mit 2 x 50 ml gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung ausgeschüttet. Die erhaltene organische Phase wird über wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und durch eine Schicht aus basischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abgesaugt. Schließlich werden das Lösungsmittel und überschüssiges DHP im Rotationsverdampfer abgezogen. Das verbleibende Öl wird in 200 ml Hexan bei 50 °C gelöst und nochmals durch eine Schicht aus basischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filtriert. Nach Einengen der filtrierten Hexan-Lösung auf ca. 70 ml und Akuhlen fallen ca. 25 g (71 %, Ausbeute) farblose Kristalle aus (Schmp. 52-56 °C).



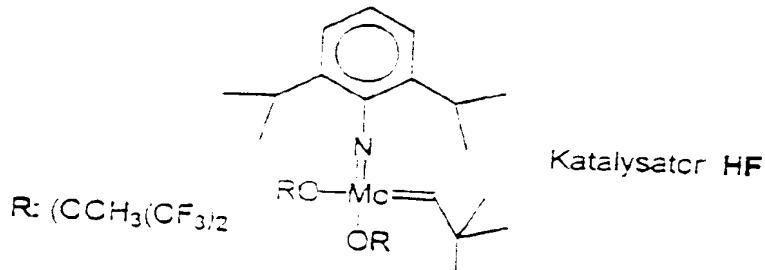
<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) 1.40-1.90 (14H, m, H7, H11, H12, H13), 2.26 (1H, dd, H2), 3.20 (1H, br, s, H1), 3.33 (1H, br, s, H4), 3.46 (1H, m, H3), 3.70 (2H, m, H10), 3.85 (2H, m, H10), 5.95 (1H, br, s, H9), 6.02 (1H, br, s, H2), 6.13 (1H, m, H5) und 6.33 (1H, dd, H6).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 18.6, 25.2, 25.5, 31.3 (C11, C12, C13), 46.0 (C4), 47.0-48.4 (C1, C2, C3, C7, 63.1 (C10), 93.0 (C9), 135.2 (C5), 137.6 (C6), 171.8, 173.1 und 179.3 (C=O).

Beispiel 4 Synthese eines als Katalysator verwendbaren Molybdän-Carben-Komplexes

Analog R. R. Schrock et al. J. Amer. Chem. Soc. 112 (1990) 3875)

Der in diesem Beispiel beschriebene Katalysator besitzt die nachstehende Strukturformel und wird im folgenden als Katalysator **HF** bezeichnet.



222 g (11.8 mMol) Lithium-tert -1,1,2,2,3-hexafluorbutoxid werden als Feststoff langsam bei -30 °C zu einer Lösung von 4.0 g (5.5 mMol)  $Mo(CHCMe_3)(NAr)(OSO_2CF_3)_2$  (Ar = 2,6-Diisopropylphenyl, dme = Ethyleneglycoldimethylether) in einer Mischung aus 200 ml Diethylether und 200 ml Ethyleneglycoldimethylether innerhalb von 10 Minuten gegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf Raumtemperatur gebracht 2 Stunden lang gerührt und bis zur Trockene eingeeengt. Der dunkelorange Feststoff wird mit ca. 50 ml Pentan extrahiert durch eine Schicht aus Celite® filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wird aus Pentan umkristallisiert. Der erhaltene Katalysator **HF** kann für die ringöffnende Metathesepolymerisation eingesetzt werden.

<sup>25</sup> <sup>30</sup> <sup>35</sup> <sup>40</sup> <sup>45</sup> <sup>50</sup> <sup>55</sup> <sup>60</sup> <sup>65</sup> <sup>70</sup> <sup>75</sup> <sup>80</sup> <sup>85</sup> <sup>90</sup> <sup>95</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.04 (s, 1H, MOCHCMe<sub>3</sub>), 1.16 (d, 12H, CH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.37 (s, 6H, OCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.54 (sept, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 6.94 (m, 5H, NAr) und 12.06 (s, 1H, MOCHCMe<sub>3</sub>)

#### Beispiel 5

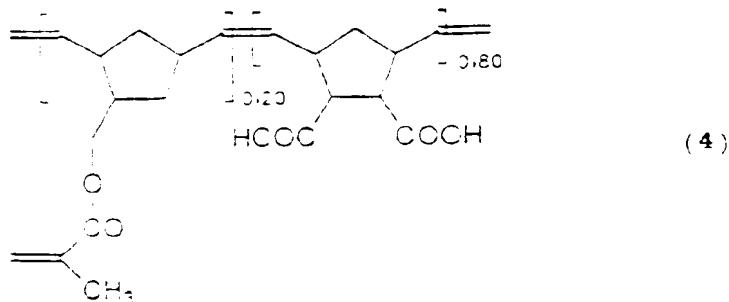
#### (A:) Allgemeine Vorschrift für ringöffnende Metathesepolymerisation mit Metallcarben-Katalysatoren zur Synthese der erfindungsgemäßen Polymeren:

Die ringöffnende Metathesepolymerisation mit Übergangsmetall-carben-Komplexen wird unter Inertgasatmosphäre in absoluten aprotischen Lösungsmitteln wie Chlorbenzol, Benzol, Toluol, THF oder Dichlormethan, durchgeführt, wobei 1-Alkene, z.B. 1-Hexen, als Kettenerübertrager zur Einstellung der Mo Masse verwendet werden.

So werden unter Rühren zu einer 10-20 Gew.-%igen Lösung von 100-1000 Gew.-Teilen Monomeren 1-25 Gew.-Teile Kettenerübertrager und eine 10 Gew.-%ige Lösung von 1 Gew.-Teil Katalysator zugegeben. Man polymerisiert bei Raumtemperatur. Nach Beendigung der Polymerisation wird mit Benzaldehyd abgebrochen und das Polymer wird in Methanol ausgefällt und durch Umfallen gereinigt.

#### (B:) Synthese des erfindungsgemäßen Copolymers (4)

8.00 g (22.5 mMol) Monomer (**3**) (vgl. Beispiel 3) und 1.10 g (5.7 mMol) Monomer (**1**) (vgl. Beispiel 1) werden unter Schutzgas zusammen mit 25 mg (0.30 Mol) 1-Hexen in 40 ml Chlorbenzol gelöst. Zu dieser Lösung wird unter Rühren eine Lösung von 30 mg (0.043 mMol) Katalysator **HF** gegeben. Nach 4 Stunden wird die Polymerisation mit ca. 0.3 ml Benzaldehyd abgebrochen und das erhaltene Polymer wird in 300 ml mit BHT (100 ppm) stabilisiertem Ethanol ausgefällt und anschließend getrocknet. Zur Abspaltung der THP-Schutzgruppe wird das Polymer in THF gelöst und die gebrühte Lösung wird in eine heiße Lösung von ca. 50 mg p-Toluolsulfinsäure in 30 ml stabilisiertem Ethanol so langsam eingetropft, daß sich die jeweils entstehende Trübung auflöst. Man röhrt noch 20 Minuten lang und fällt das in Ethanol lösliche Polymer (**4**) aus einem Gemisch aus Pentan/Diethylether (2/1-Volumenteile) aus. Das erhaltene Polymer wird schließlich unter Lichtschutz im Feinvakuum getrocknet und sein zahlenmäßiges Molekulargewicht wird zu ( $M_n = 13500$  g/Mol) bestimmt. Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bei Kalibrierung mit Polystyrolstandards.



15 Beispiel 6 Synthese des erfindungsgemäßen Terpolymers (5)

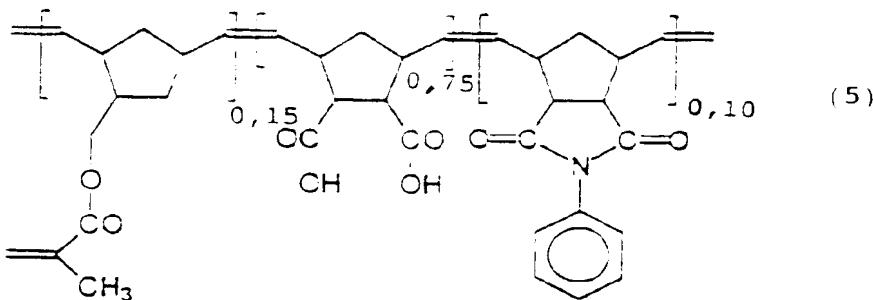
Analog zu Beispiel 5 wird zu einer Lösung von 2,63 g (7,5 mMol) Monomer (3) 0,29 g (1,5 mMol) Monomer (1), 0,24 g (1,0 mMol) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-exo-endo-dicarbonsäure-N-phenylimid, das einfach durch Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien und N-Phenylmaleimid zugänglich ist, und 6,1 mg (0,072 mMol) 1-Hexen in 8 ml Methylenchlorid eine Lösung von 23,2 mg (0,033 mMol) Katalysator HF in 2 ml Methylenchlorid zugegeben. Die Polymerisationslösung wird rasch trübeviskos. Nach 2 Stunden wird die Polymerisation durch Entropfen der Polymerisationslösung in ca. 100 ml Ethanol abgebrochen. Das ausgetallene Polymer wird abfiltriert und getrocknet und zeigt eine zahlenmittlere Molmasse (GPC Kalibrierung mit Polystyrolstandards) von 31000 g/Mol. Zur Abspaltung der THP-Schutzgruppe wird das Polymer in 10 ml THF gelöst und die Lösung in eine 50°C warme Lösung von 30 mg p-Toluolsulfonsäure in 50 ml Ethanol so langsam eingetropft, daß sich der gebildete Niederschlag immer wieder auflöst. 1,3 g (65 % Ausbeute) an Terpolymer (5) werden schließlich durch Entropfen der erhaltenen Polymerlösung in 400 ml Diethylether und Trocknen des erhaltenen Rückstandes im Vakuum erhalten. Die mittels GPC bestimmte zahlenmittlere Molmasse beträgt 14000 g/Mol, wobei das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt, daß die Zusammensetzung des Terpolymers der Zusammensetzung der eingesetzten Monomer-Mischung entspricht

30

35

40

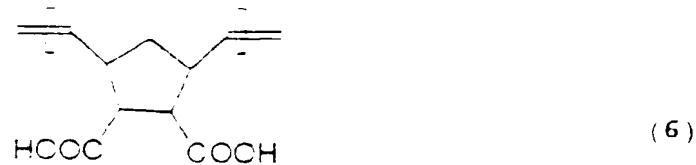
45



Beispiel 7 Synthese erfindungsgemäßer Polymere durch ringöffnende Metathesepolymerisation von Monomer (3) und nachfolgende polymeranaloge Reaktion mit GMA

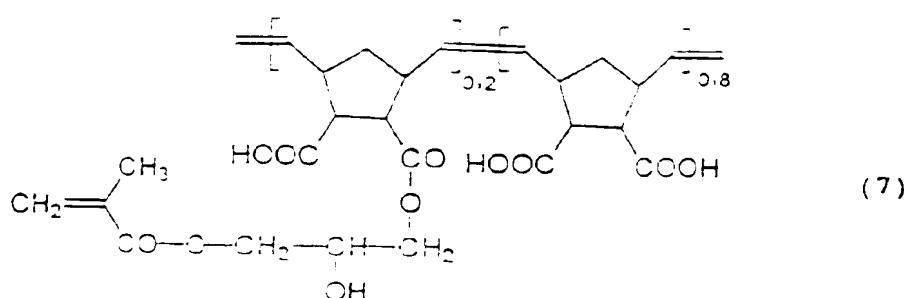
Ringöffnende Metathesepolymerisation

Analog zu Beispiel 5 wird zu einer Lösung von 23 g Monomer (3) und 153 mg 1-Hexen in 60 ml Chlorbenzol eine Lösung von 50 mg Katalysator HF in 2 ml Chlorbenzol gegeben. Nach 2 Stunden wird nochmals die gleiche Menge an Katalysatorlösung hinzugefügt. Nach 4 Stunden wird die Polymerisation abgebrochen. Die Polymerisationslösung wird mit 300 ml Ethanol verdünnt und nach Zugabe von 50 mg p-Toluolsulfonsäure zur Abspaltung der Schutzgruppe 30 Minuten lang unter Rückfluß erhitzt. Die erhaltene Lösung wird dann im Vakuum nahezu bis zur Trockene eingeengt. Der entstandene Rückstand wird in THF gelöst, und die THF-Lösung wird in 200 ml Diethylether eingetropft, woraufhin ein Niederschlag ausfällt. Nach Abtrennung und Trocknen im Feinvakuum werden ca. 11 g (Ausbeute 92 %) Polymer (6) mit einer zahlenmittleren Molmasse von 1200 g/Mol (Gelpermatationschromatographie (GPC) - mit Polystyrolstandard) erhalten



### Polymeranaloge Umsetzung mit Glycidymethacrylat (GMA)

Zu einer Lösung von 5 g (27.2 mMol) Polymer (6) in 20 ml sec-Butanol werden 1.65 g (10.9 mMol) GMA, 11.6 mg (0.11 mMol) Lithiumperchlorat als Katalysator und eine Spatelspitze Hydrochinonmonomethylether (MeHQ) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden lang bei 60 °C gerührt. Das Reaktionsprodukt wird dann durch Eingießen der Mischung in 150 ml Ethylacetat ausgefällt, in Methanol gelöst und durch Eintropfen der erhaltenen Lösung in Ethylacetat erneut ausgefällt und schließlich im Feinvakuum getrocknet. Es werden 3.3 g Polymer (7) erhalten, wobei die Struktur mittels Titration der freien Carboxylgruppen und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestätigt wurde.



### Beispiel 8 Dentinadhäsiv auf der Basis vom Copolymer (4)

Auf der Basis von Copolymer (4) wird von 1-Komponenten-Gantipathbasis folgender Zusammensetzung hergestellt:

Copolymer (4)	18.0 Gew-%
Wasser deionisiert	32.4 Gew-%
2-Hydroxyethylmethacrylat	44.2 Gew-%
Maleinsäure	3.0 Gew-%
Campherchinon	0.3 Gew-%
MeHQ	0.1 Gew-%
Ammoniumfluorid	1.0 Gew-%
1-Phenylodoniumhexafluorophosphat	1.0 Gew-%

Zur Ermittlung der mit diesem Dentinachäsis erzielbaren Scherhaftfestigkeit wurden zuerst Dentinoberflächen von extrahierten eingebetteten Zähnen mit 500-er und 1000-er Schleifpapier plangeschliffen. Dann wurden die Dentinoberflächen mit Zellstoff leicht getrocknet. Auf die Oberflächen wurde das Dentinachäsis in 2 Schichten aufgetragen mit Druckluft getrocknet und mit einer dentalen Lichtquelle Heliolux GTE (Fa. Vivadent) belichtet. Dann wurde ein kommerziell erhältliches Fullungs-Komposit, nämlich Compoglass der Firma Vivadent Liechtenstein in 2 Schichten aufgetragen und jeweils 40 Sekunden lang belichtet. Danach wurden die erhaltenen Prüfkörper in destilliertes Wasser gelegt und dort 24 Stunden lang bei 37 °C gelagert. Die Scherhaftfestigkeit wurde schließlich gemäß ISO-Vorschlag ISO-TR 11405 "Dental material - Guidance on testing of adhesion to tooth structure", zu 15,6 ± 7,3 MPa bestimmt.

Eine analoge Rezeptur, bei der das Polymer (**4**) durch herkömmliche Polyacrylsäure, nämlich Plex 4779 der Fa. Rohm ersetzt wurde, ergab nur Werte von  $3.9 \pm 0.6$  MPa.

### Beispiel 9 Lichthärtender Glasionomer-Zement auf der Basis vom Copolymer (4)

Flüssigkeit 1	
Urethandimethacrylat <sup>1)</sup>	53,5 Gew.-%
2-Hydroxyethylmethacrylat	13,8 Gew.-%
PEG-600-Dimethacrylat	13,8 Gew.-%
1-%ige wässrige Lösung von p-Toluisulfinsäure	5,1 Gew.-%
2-Cyanoethylmethylanilin	3,5 Gew.-%
Campherchirin	3,3 Gew.-%
Pulver 2	
Reaktives Glaspulver <sup>2)</sup>	92,5 Gew.-%
Copolymer (4)	5,0 Gew.-%
L(+)-Weinsäure	1,5 Gew.-%

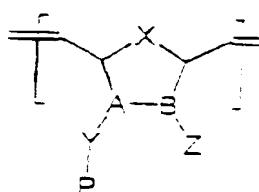
<sup>1</sup> Urethandimethacrylat aus 2 Mol 2-H. droc. envinmethacrylat und 1 Mol 2,2,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat-1,6

1) Gaszusammensetzung (gemäß Atomabsorptionspektrometrie und Titration für Fluorid-Bestimmung): (Gew.-%): SiO<sub>2</sub> 25.5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 23.8, Na<sub>2</sub>O 1.8, CaO 16.4, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 8.2, BaO 11.2 und Fluorid 17.0, mittlere Körngröße 8...11 mm

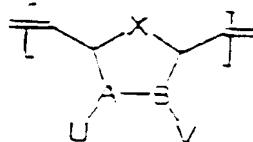
Aus jeweils einem Gewichtsteil der Flüssigkeit 1 und des Pulvers 2 wird eine Mischung hergestellt. Mit dem Material werden Prüfkörper hergestellt, die 2 Stunden lang bei 37 °C in H<sub>2</sub>O gelagert und anschließend zweimal 90 Sekunden lang mittels einer dentalen Strahlungsquelle Spectramat (Fa. Vivadent) bestrahlt werden. Die nach der ISO-Norm 9917 (Dental water-based cements) bestimmte Druckfestigkeit beträgt 128.4 MPa, im Vergleich zu 117.1 MPa für ein Material bei dem das Copolymer (4) im Pulver durch den gleichen Anteil an Polyacrylsäure Pex 4779 ersetzt wurde.

## Patentansprüche

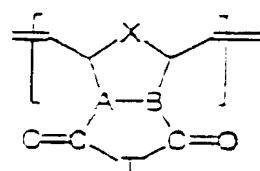
1. Funktionalisiertes und polymerisierbares Polymer **dadurch gekennzeichnet** daß es die folgenden wiederkehrenden Einheiten (A), (B) und (C) aufweist



( IA )



( IB )



( 1 C )

wobei X A-B Y P Z U V T R1 R2 R3 R4 und R5 unabhängig voneinander die folgenden Bedeutungen haben:

X =  $\text{CH}_3$  oder C

A B - C C oder C; C

Y =  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CO-O}$  oder  $\text{CCC-R}^1\text{-O}$

wobei R' = substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-bis C<sub>10</sub>-Alkylen oder -Oxalkylen

EP 0 796 607 A2

P = eine polymerisierbare Gruppe, nämlich  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}-\text{CO}-$ ,  $\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{OC}-$ ,  $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ , oder  $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$   
 Z =  $\text{H}$ ,  $\text{COOH}$  substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Alkyl oder  $\text{COOR}^4$   
 5 U =  $\text{H}$ ,  $\text{COOH}$  substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Alkyl oder  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{14}$ -Aryl  
 V =  $\text{H}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $\text{OR}^2$  oder  $\text{CO-OR}^2$   
 10 T =  $\text{H}$ ,  $\text{COOH}$  substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Alkyl oder  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{14}$ -Aryl und  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$  oder  $\text{NHR}^1$   
 15 R =  $\text{H}$ ,  $\text{COOH}$  substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Alkyl oder  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{14}$ -Aryl

und

wobei der Molenbruch  $a$  der Einheit (IA), der Molenbruch  $b$  der Einheit (IB) und der Molenbruch  $c$  der Einheit (IC) wie folgt sind

15 a = 0.45 bis 1.0  
 b = 0 bis 0.95 und  
 c = 0 bis 0.90

20 2. Polymer nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, daß die Variablen unabhängig voneinander die folgende Bedeutung haben

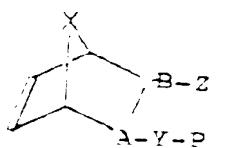
X =  $\text{CH}_2$  oder  $\text{O}$   
 A-B =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}$   
 25 Y =  $\text{CH}_2\text{C}$  oder  $\text{CO-C(=O)R}^1\text{C}$   
 R<sup>1</sup> =  $\text{CH}_3\text{CH}_2$  oder  $\text{CH}_2-\text{CHOH-CH}_2$   
 P =  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}$   
 Z =  $\text{H}$  oder  $\text{COOH}$   
 30 R<sup>4</sup> =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  oder Phenyl  
 U =  $\text{COOH}$   
 R<sup>5</sup> =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  oder Phenyl  
 V =  $\text{H}$  oder  $\text{COOH}$   
 R<sup>2</sup> =  $\text{CH}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5$   
 35 T =  $\text{O}$   
 R<sup>3</sup> =  $\text{CH}_3$  oder Phenyl  
 a = 0.10 bis 0.80  
 b = 0 bis 0.80, und/oder  
 c = 0 bis 0.60

40 3. Verfahren zur Herstellung des Polymers gemäß Anspruch 1 oder 2 **dadurch gekennzeichnet**, daß man Mischungen von gegebenenfalls geschützten bicyclischen Verbindungen in Gegenwart eines Katalysators einer ringöffnenden Metathesepolymerisation unterzieht und anschließend eventuell vorhandene Schutzgruppen abspaltet wobei die Mischungen

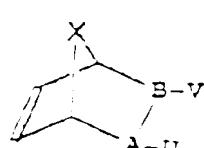
45 (a) die bicyclische Verbindung der allgemeinen Formel (II) und  
 (b) gegebenenfalls die bicyclische Verbindung der allgemeinen Formel (III) und  
 (c) gegebenenfalls die bicyclische Verbindung der allgemeinen Formel (IV)

50

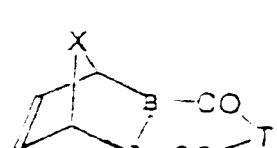
55



(II)



(III)



(IV)

enthalten

4. Verwendung des Polymers gemäß Anspruch 1 oder 2 als Bestandteil von Zementen, Beschichtungsmaterialien, Kompositen und Adhasiven
5. Verwendung des Polymers gemäß Anspruch 1 oder 2 als Dentalmaterial oder Bestandteil von Dentalmaterial insbesondere als Bestandteil von Dentaladhasiven
6. Zusammensetzung mit Gehalt an dem polymerisierbaren Polymer gemäß Anspruch 1 oder 2
7. Zusammensetzung nach Anspruch 6 **dadurch gekennzeichnet** daß sie ein Zement, Beschichtungsmaterial, Komposit oder Adhasiv ist
8. Zusammensetzung nach Anspruch 6 **dadurch gekennzeichnet** daß sie ein Dentalmaterial und insbesondere ein Dentaladhasiv ist
9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet** daß sie das polymerisierbare Polymer in zumindest teilweise polymerisierter Form enthält

25

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 796 607 A3

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3  
10.12.1997 Patentblatt 1997/50

51) Int Cl 6 A61K 6/00, C08G 61/00

(43) Veröffentlichungstag A2  
24.09.1997 Patentblatt 1997/39

(21) Anmeldenummer 97250080.5

(22) Anmeldetag 17.03.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten  
AT CH DE FR GB IT LI SE

- Moszner, Norbert, Prof. Dr.  
9492 Eschen (LI)
- Stelzer, Franz, Prof. Dr.  
8020 Graz (AT)
- Schitter, Regina, Dipl. Ing.  
8850 Murau (AT)
- Zeuner, Frank, Dr.  
9490 Vaduz (LI)

(30) Priorität 20.03.1996 DE 19613017  
12.04.1996 DE 19616183

(74) Vertreter UEXKÜLL & STOLBERG  
Patentanwälte  
Beselerstrasse 4  
22607 Hamburg (DE)

(71) Anmelder IVOCLAR AG  
9494 Schaan (LI)

(72) Erfinder  
• Rheinberger, Volker, Dr.  
9490 Vaduz (LI)

### (54) Funktionalisiertes und polymerisierbares Polymer

(57) Es wird ein funktionalisiertes und polymerisierbares Polymer beschrieben, welches durch ringöffnende Metathesepolymerisation erhalten ist und sich ins-

besondere als Dentalmaterial und vor allem als Bestandteil von Dentaladhäsiven infolge eines haftungserhöhenden Effektes eignet

EP 0 796 607 A3



## EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe schweiz. erreichbarer maßgeblichen Art.	Bereit* Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (INT C 6)
A	BELL B ET AL: "A ONE-POT SYNTHESIS OF COMB POLYMERS AND HYDROGELS BY THE RING-OPENING METATHESIS POLYMERIZATION REACTION" MACROMOLECULAR: RAPID COMMUNICATIONS, Bd. 15, Nr. 6, 1.Juni 1994, Seiten 543-550, XP000464089	1	A61K6/00 C08G61/00
A	WECK M ET AL: "SYNTHESIS OF ABA TRIBLOCK COPOLYMERS OF NORBORENES AND 7-OXANORBORNENES VIA LIVING RING-OPENING METATHESIS POLYMERIZATION USING WELL-DEFINED, BIMETALLIC RUTHENIUM CATALYSTS" MACROMOLECULES, Bd. 29, Nr. 5, 26.Februar 1996, Seiten 1789-1793, XP000555556	1	
A	KAPELLEN K K ET AL: "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AMPHIPHILIC COMB-POLYMERS VIA RING-OPENING METATHESIS POLYMERIZATION OF EXO,EXO-5,6-BIS(ALKOXYMETHYL)-7-OXABICYCLO 2.2.1HEPT-2-ENES" POLYMER BULLETIN, Bd. 32, Nr. 1, 1.Januar 1994, Seiten 3-10, XP000420832	1	
D,A	US 4 054 233 A (J. D. CAWLEY) * Ansprüche *	1	
D,A	EP 0 219 058 A (ERNST MUEHLBAUER KG) * Ansprüche *	1,4	

RECHERCHIERTE  
SACHGEBiete (INT C 6)C08G  
A61K

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

BERLIN	8. Oktober 1997	Boeker, R
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		
1 Von besonderer Bedeutung allein betrachtet		1 Der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
2 Von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		2 älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
3 Technischer Hintergrund		3 In der Anmeldung angefundenes Dokument
4 Richtschriftheit, Offenbarung		4 In anderen Gründen angefundenes Dokument
5 Zwischenreduktur		5 Mitglied der gleichen Patentfamilie übereinstimmendes Dokument